DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **247 229 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 10 G 45/02**
C 10 G 45/04
C 10 G 45/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 G / 286 467 3	(22)	24.01.86	(44)	01.07.87
(31)	695,786	(32)	28.01.85	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Kukes, Simon G.; Coombs, Daniel M.; Hogan, Robert J.; Howell, Jerald A., US
(73) Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, US

(54) Verfahren zur Hydrofining-Behandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms

(57) Mindestens eine zersetzbare Verbindung eines Metalls aus der Gruppe IIB oder IIIB des Periodensystems wird mit einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom vermischt. Der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom, der eine solche zersetzbare Verbindung enthält, wird dann in einem Hydrofining-Verfahren mit einer Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht, die aus einem Träger, ausgewählt aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und einem Promoter mit mindestens einem Metall aus der Gruppe VIB, VIIB und VIII des Periodensystems besteht. Die Einführung der zersetzbaren Verbindung kann begonnen werden, wenn der Katalysator neu, teilweise desaktiviert oder verbraucht ist, wobei in jedem Falle ein vorteilhaftes Ergebnis auftritt.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Hydrofining-Behandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms, **gekennzeichnet dadurch,** daß man den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom mit einer zersetzbaren Verbindung eines Metalls der Gruppe IIB oder IIIB des Periodensystems versetzt und den die zersetzbare Verbindung enthaltenden Beschickungsstrom unter Hydrofining-Bedingungen mit Wasserstoff und einem Katalysator in Berührung bringt, der einen Träger, ausgewählt aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, und einen Promoter mit mindestens einem Metall aus der Gruppe VIB, VIIB und VIII des Periodensystems enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß man einen Katalysator einsetzt, der durch Verwendung in dem Hydrofining-Verfahren zumindest teilweise desaktiviert worden ist, wobei der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom in dem Desaktivierungs-Zeitraum nicht mit der zersetzbaren Verbindung versetzt wurde, wobei eine Verbesserung der Katalysatoraktivität stattfindet.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß man einen verbrauchten Katalysator einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß man als zersetzbare Verbindung eine Zinkverbindung verwendet.
5. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch,** daß man als Zinkverbindung Zinknaphthenat oder Zinkdithiophosphat verwendet.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß man als zersetzbare Verbindung eine Cerverbindung verwendet.
7. Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch,** daß man als Cerverbindung Ceroctoat verwendet.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß man als zersetzbare Verbindung eine Lanthanverbindung verwendet.
9. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch,** daß man als Lanthanverbindung Lanthanoctoat verwendet.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch,** daß man einen Katalysator verwendet, der Aluminiumoxid, Kobalt und Molybdän enthält.
11. Verfahren nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Katalysator zusätzlich Nickel enthält.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch,** daß man die zersetzbare Verbindung in solcher Menge verwendet, daß sich in dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom eine Konzentration des Metalls der Gruppe IIB oder IIIB von 1 bis 500 ppm ergibt.
13. Verfahren nach Punkt 12, **gekennzeichnet dadurch,** daß sich eine Konzentration von 5 bis 50 ppm ergibt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch,** daß man Hydrofining-Bedingungen anwendet, die Reaktionszeiten von 0,1 bis 10 h, Temperaturen von 250 bis 550 °C, Drücke von Atmosphärendruck bis 69 MPa und Wasserstoff-Flußraten von 17,81 bis 3562 m^3 Wasserstoff pro m^3 des flüssigen kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms umfassen.
15. Verfahren nach Punkt 14, **gekennzeichnet dadurch,** daß man Reaktionszeiten von 0,3 bis 5 h, Temperaturen von 340 bis 440 °C, Drücke von 3,45 bis 20,7 MPa und Wasserstoff-Flußraten von 178,1 bis 1069 m^3 Wasserstoff pro m^3 des flüssigen kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstromes anwendet.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch,** daß man die Zugabe der zersetzbaren Verbindung zum kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom periodisch unterbricht.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch,** daß man das Hydrofining-Verfahren als Demetallisierungs-Verfahren ausführt, wobei ein kohlenwasserstoffhaltiger Beschickungsstrom verwendet wird, der Metalle enthält.
18. Verfahren nach Punkt 17, **gekennzeichnet dadurch,** daß man einen nickel- und/oder vanadinhaltigen Beschickungsstrom verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Hydrofining-Verfahren für kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsströme. Gemäß einem Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Entfernung von Metallen aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom. Unter einem weiteren Gesichtspunkt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel oder Stickstoff aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom. Gemäß noch einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Entfernung potentiell verkokbarer Komponenten aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom. Unter einem weiteren Gesichtspunkt betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Reduzierung der Menge an Schweranteilen in einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist wohlbekannt, daß sowohl Rohöl als auch Produkte aus der Extraktion und/oder Verflüssigung von Kohle und Lignit (Braunkohle), Produkte aus Teersanden, Produkte aus Schieferöl und ähnliche Produkte Komponenten enthalten können, die die Verarbeitung schwierig machen. Enthalten solche kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsströme z. B. Metalle wie Vanadin,

Nickel und Eisen, dann neigen diese Metalle dazu, sich in den schwereren Fraktionen wie dem topdestillierten Rohöl (topped crude) und dem Rückstand (residuum) anzureichern, wenn diese kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsströme fraktioniert werden. Die Anwesenheit der Metalle macht die weitere Verarbeitung dieser schwereren Fraktionen schwierig, da die Metalle im allgemeinen als Gifte für die in Prozessen wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der hydrierenden Entschwefelung angewandten Katalysatoren wirken.
Im allgemeinen sind solche Katalysatoren kommerziell erhältlich. Die Konzentration von Cobaltoxid in solchen Katalysatoren liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Zusammensetzung. Die Konzentration an Molybdänoxid liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 2 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Zusammensetzung. Die Konzentration an Nickeloxid in solchen Katalysatoren liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Zusammensetzung.
Die Anwesenheit anderer Bestandteile, wie Schwefel und Stickstoff, wird ebenfalls als schädlich für die Verarbeitbarkeit eines kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms angesehen. Kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsströme können auch Bestandteile enthalten, die in Verfahren wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der hydrierenden Entschwefelung, leicht in Koks überführt werden (als Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand bezeichnet). Es ist daher wünschenswert, Bestandteile wie Schwefel und Stickstoff und Bestandteile, die zur Verkokung neigen, zu entfernen.
Es ist auch wünschenswert, die Menge an Schweranteilen in den schwereren Fraktionen, wie dem topdestillierten Rohöl (topped crude) und dem Rückstand zu verringern. Soweit hier verwendet, bezieht sich der Begriff Schweranteile (heavies) auf die Fraktion mit einem höheren Siedebereich als etwa 537 °C (1 000 °F). Diese Verringerung führt zur Produktion leichterer Bestandteile, die von größerem Wert und leichter verarbeitbar sind.

Ziel der Erfindung

Es ist daher eine Aufgabe dieser Erfindung, ein Verfahren zur Entfernung von Bestandteilen, wie Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zur Verfügung zu stellen, und die Menge an Schweranteilen in dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zu verringern (in Abhängigkeit von den Komponenten, die in dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom enthalten sind, kann die Entfernung oder Verringerung einer oder aller der zuvor beschriebenen Komponenten in einem solchen Verfahren, welches allgemein als Hydrofining-Verfahren bezeichnet wird, erreicht werden). Eine solche Entfernung oder Verringerung ergibt wesentliche Vorteile in der nachfolgenden Verarbeitung des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein kohlenwasserstoffhaltiger Beschickungsstrom, der auch Metalle (wie Vanadin, Nickel und Eisen), Schwefel, Stickstoff und/oder Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand enthält, mit einer festen Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht, die Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid enthält. Die Katalysator-Zusammensetzung enthält auch mindestens ein Metall aus der Gruppe VIB, VIIB oder VIII des Periodensystems in der Oxid- oder Sulfidform. Mindestens eine zersetzbare Verbindung eines Metalls der Gruppe IIB oder IIIB des Periodensystems wird mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom vermischt, bevor der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom mit der Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird. Der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom, der auch eine zersetzbare Verbindung des Metalls aus der Gruppe IIB oder IIIB des Periodensystems enthält, wird mit der Katalysator-Zusammensetzung in Gegenwart von Wasserstoff unter geeigneten Hydrofining-Bedingungen in Kontakt gebracht. Nachdem er mit der Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht worden ist, enthält der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom eine beträchtlich verringerte Konzentration an Metallen, Schwefel, Stickstoff und Romsbottom-Kohlenstoffrückstand als auch eine verringerte Menge an schweren Kohlenwasserstoffkomponenten. Die so erfolgende Entfernung dieser Komponenten aus dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom ergibt eine bessere Verarbeitbarkeit des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms in Verfahren wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der weiteren hydrierenden Entschwefelung. Die Verwendung der zersetzbaren Verbindung hat eine verbesserte Entfernung von Metallen, besonders Vanadin und Nickel, zur Folge.
Soweit hier verwendet, beinhaltet die Gruppe IIB Zink, Cadmium und Quecksilber bzw. die Gruppe IIIB Scandium, Yttrium, Lanthan, die Lanthaniden und Actinium.
Die zersetzbare Verbindung kann zugegeben werden, wenn die Katalysator-Zusammensetzung frisch ist oder zu jedem geeigneten Zeitpunkt danach. Soweit hier verwendet, bezieht sich der Ausdruck „frischer Katalysator" (fesh catalyst) auf einen Katalysator, der neu ist oder nach bekannten Techniken reaktiviert wurde. Wenn alle anderen Bedingungen konstant gehalten werden, wird die Aktivität des frischen Katalysators im allgemeinen zeitabhängig abklingen. Es wird angenommen, daß die Einführung der zersetzbaren Verbindung die Abklinggeschwindigkeit vom Zeitpunkt der Einführung an verlangsamt und in einigen Fällen die Aktivität eines zumindest teilweise verbrauchten oder desaktivierten Katalysators von Zeitpunkt der Einführung an beachtlich verbessert.
Aus wirtschaftlichen Gründen ist es manchmal wünschenswert, das Hydrofining-Verfahren ohne Zugabe der zersetzbaren Verbindung durchzuführen, bis die Katalysatoraktivität unter ein akzeptables Niveau abfällt. In einigen Fällen wird die Katalysatoraktivität durch Erhöhung der Verfahrenstemperatur konstant gehalten. Die zersetzbare Verbindung wird zugegeben, nachdem die Aktivität des Katalysators auf ein nichtakzeptables Niveau gefallen ist und die Temperatur ohne nachteilige Folgen nicht weiter erhöht werden kann. Basierend auf den Ergebnissen in Beispiel IV wird angenommen, daß die Zugabe der zersetzbaren Verbindung an diesem Punkt in einer beträchtlichen Verbesserung der Katalysatoraktivität resultiert.
Andere Ziele und Aufgaben der Erfindung gehen aus der vorstehenden kurzen Beschreibung der Erfindung und den beigefügten Ansprüchen, als auch aus der folgenden detaillierten Beschreibung der Erfindung hervor.

Die Katalysator-Zusammensetzung, die im Hydrofining-Verfahren zur Entfernung von Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand und zur Reduzierung der Konzentration von Schweranteilen verwendet wird, enthält einen Träger und einen Promotor bzw. Aktivator.
Der Träger enthält Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid. Als geeignete Träger werden Al_2O_3, SiO_2, Al_2O_3-SiO_2, Al_2O_3-TiO_2, Al_2O_3-BPO_4, Al_2O_3-$AlPO_4$, Al_2O_3-$Zr_3(PO_4)_4$, Al_2O_3-SnO_2 und Al_2O_3-ZnO angesehen. Von diesen Trägern wird Al_2O_3 besonders bevorzugt.
Der Promotor beinhaltet mindestens ein Metall der Gruppe VIB, VIIB oder VIII des Periodensystems. Der Promotor liegt in der Katalysator-Zusammensetzung im allgemeinen in Form eines Oxids oder Sulfids vor. Besonders geeignete Promotoren sind Eisen, Kobalt, Nickel, Wolfram, Molybdän, Chrom, Mangan, Vanadin und Platin. Von diesen Promotoren werden Kobolt, Nickel, Molybdän und Wolfram am meisten bevorzugt. Eine besonders bevorzugte Katalysator-Zusammensetzung ist Al_2O_3, welches durch CoO und MoO_3 oder durch CoO, NiO und MoO_3 aktiviert wird. Die diesbezüglichen Eigenschaften von vier für geeignet gehaltenen kommerziellen Katalysatoren sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Katalysator	CoO (Gew.-%)	MoO_3 (Gew.-%)	NiO (Gew.-%)	Schüttdichte* (g/cm^3)	Wirksame Oberfläche (M^2/g)
Shell 344	2,99	14,42	—	0,79	186
Katalco 477	3,3	14,0	—	0,64	236
KF-165	4,6	13,9	—	0,76	274
Kommerzieller Katalysator D Harshaw Chemical Company	0,92	7,3	0,53	—	178

* gemessen am konpaktierten, 0,42–0,84 mm (20/40 mesh) großen Partikeln.

Die Katalysator-Zusammensetzung kann jede geeignete wirksame Oberfläche und jedes geeignete Porenvolumen haben. Im allgemeinen wird die wirksame Oberfläche im Bereich von etwa 2 bis etwa 400 m^2/g, bevorzugt im Bereich von etwa 100 bis etwa 300 m^2/g liegen, während das Porenvolumen im Bereich von etwa 0,1 bis 4,0 cm^3/g, bevorzugt von etwa 0,3 bis etwa 1,5 cm^3/g liegt.
Die Präsulfidierung des Katalysators vor der ersten Verwendung wird bevorzugt. Es sind viele Präsulfidierungs-Verfahren bekannt und jedes konventionelle Präsulfidierungs-Verfahren kann verwendet werden. Ein bevorzugtes Präsulfidierungs-Verfahren ist das folgende Zweistufenverfahren.
Der Katalysator wird zuerst mit einer Mischung von Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von etwa 175°C bis etwa 225°C, bevorzugt etwa 205°C, behandelt. Die Temperatur in der Katalysator-Zusammensetzung steigt während dieses ersten Präsulfidierungsschrittes an und der erste Präsulfidierungsschritt wird fortgesetzt, bis der Temperaturanstieg im Katalysator im wesentlichen aufgehört hat, oder bis Schwefelwasserstoff im aus dem Reaktor fließenden Ausfluß nachgewiesen wird. Die Mischung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff enthält bevorzugt Schwefelwasserstoff im Bereich von etwa 20%, bevorzugt etwa 10% Schwefelwasserstoff.
Der zweite Schritt des bevorzugten Präsulfidierungs-Verfahrens besteht in der Wiederholung des ersten Schrittes bei einer Temperatur im Bereich von etwa 350°C bis etwa 400°C, bevorzugt etwa 370°C, für etwa 2 bis 3 Stunden. Es wird angemerkt, daß andere Schwefelwasserstoff enthaltende Mischungen verwendet werden können, um den Katalysator zu präsulfidieren. Auch die Verwendung von Schwefelwasserstoff ist nicht erforderlich. In einem kommerziellen Betrieb ist es üblich, ein Leichtnaphtha, welches Schwefel enthält, zu verwenden, um den Katalysator zu präsulfidieren.
Wie bereits zuvor festgestellt worden ist, kann die vorliegende Erfindung durchgeführt werden, wenn der Katalysator frisch ist oder die Zugabe der zersetzbaren Verbindung des Metalls der Gruppe IIB oder IIIB kann begonnen werden, wenn der Katalysator teilweise desaktiviert worden ist. Die Zugabe der zersetzbaren Verbindung des Metalls der Gruppe IIB oder IIIB kann verzögert werden, bis der Katalysator als verbraucht angesehen wird.
Im allgemeinen bezeichnet der Begriff „verbrauchter Katalysator" (spend catalyst) einen Katalysator, der keine ausreichende Aktivität hat, um unter zur Verfügung stehenden Refining-Bedingungen ein Produkt zu erzeugen, das die Spezifikationen wie maximal zulässigen Metallgehalt erfüllt. Für die Metallentfernung wird ein Katalysator, der weniger als etwa 50% der Metalle im Beschickungsstrom entfernt, als verbraucht angesehen.
Ein verbrauchter Katalysator wird manchmal auch durch die Metallbeladung (Nickel + Vanadin) definiert. Die tolerierbare Metallbeladung von verschiedenen Katalysatoren variiert, aber ein Katalysator, dessen Gewicht aufgrund von Metallen (Nickel + Vanadin) um etwa 15% angestiegen ist, wird allgemein als verbrauchter Katalysator angesehen.
Jeder geeignete kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom kann unter Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung einem Hydrofining-Verfahren unterworfen werden. Geeignete kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsströme sind z. B. Petroleumprodukte, Kohle, Pyrolysate, Produkte aus der Extraktion und/oder Verflüssigung von Kohle und Braunkohle, Produkte aus Teersanden, Produkte aus Schieferöl und ähnliche Produkte. Geeignete Kohlenwasserstoffbeschickungsströme sind z. B. Gasöl mit einem Siedebereich von etwa 205°C bis etwa 538°C, topdestilliertes Rohöl mit einem Siedebereich von mehr als etwa 343°C und Rückstand. Die vorliegende Erfindung ist jedoch besonders auf schwere Beschickungsströme wie schweres topdestilliertes Rohöl und Rückstand sowie anderes Raffineriegut gerichtet, das im allgemeinen als zu schwer für die Destillation angesehen werden. Dieses Raffineriegut wird im allgemeinen die höchsten Konzentrationen an Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand enthalten.
Es ist davon auszugehen, daß die Konzentration eines jeden Metalles in dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom durch Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung verringert werden kann. Die vorliegende Erfindung ist jedoch besonders für die Entfernung von Vanadin, Nickel und Eisen anwendbar.

Der Schwefel, der durch Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung entfernt werden kann, wird im allgemeinen in Form von organischen Schwefelverbindungen auftreten. Beispiele für solche organische Schwefelverbindungen sind Sulfide, Disulfide, Mercaptane, Thiophene, Benzylthiophene und Dibenzylthiophene und ähnliche.
Der Stickstoff, der durch Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung entfernt werden kann, wird im allgemeinen ebenfalls in Form von organischen Stickstoffverbindungen auftreten. Beispiele für solche organische Stickstoffverbindungen sind Amine, Diamine, Pyridine, Chinoline, Porphyrine und Benzochinoline und dergleichen.
Während die oben beschriebene Katalysator-Zusammensetzung für die Entfernung von einigen Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand wirksam ist, kann die Entfernung von Metallen gemäß der vorliegenden Erfindung signifikant verbessert werden, indem man eine geeignete zersetzbare Verbindung eines Metalls aus der Gruppe IIB oder IIIB des Periodensystems in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom einführt, bevor der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom mit der Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird. Wie bereits zuvor festgestellt wurde, kann die Einführung der zersetzbaren Verbindung begonnen werden, wenn der Katalysator neu, teilweise desaktiviert oder verbraucht ist, wobei in jedem Fall ein vorteilhaftes Ergebnis auftritt.
Jedes geeignete Metall der Gruppe IIB oder IIIB kann verwendet werden. Aufgrund der Schwierigkeiten beim Umgang mit Cadmium und Quecksilber wird von den Metallen der Gruppe IIB Zink bevorzugt. Von den Metallen der Gruppe IIIB werden Cer und Lanthan bevorzugt.
Jede geeignete zersetzbare Verbindung eines Metalls der Gruppe IIB oder IIIB kann dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zugegeben werden. Beispiele für geeignete Zinkverbindungen sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Carboxylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z. B. Acetate, Octoate, Neodecanoate, Tallate, Naphthenate, Benzoate), Alkoxide, Diketone (z. B. Acetylacetonate), Carbonyle, Dialkyl- und Diaryl-Verbindungen (z. B. Ditertiärbutylzink und Diphenylzink), Cyclopentadienylkomplexe, Mercaptide, Xanthate, Carbamate, Dithiocarbamate, Thiophosphate, Dithiophosphate und Gemische davon. Zinknaphthenat und Zinkdithiophosphat sind bevorzugte zersetzbare Zinkverbindungen.
Beispiele für geeignete Verbindungen von Cer und Lanthan sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Carboxylate (z. B. Acetate, Oxalate, Octoate, Naphthenate, Benzoate), Diketone (z. B. Acetylacetonate), Alkoxide, Cyclopentadien-Komplexe, Cyclooctatetraen-Komplexe, Carbonyl-Komplexe, Mercaptide, Xanthate, Carbamate, Thio- und Dithiocarbamate, Thio- und Dithiophosphate und Gemische davon. Ceroctoat und Lanthanoctoat sind augenblicklich bevorzugte Cer- und Lanthanverbindungen. Jede geeignete Konzentration der zersetzbaren Verbindung kann dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zugegeben werden. Im allgemeinen wird eine ausreichende Menge des Additivs zum kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zugegeben, um eine Konzentration des Metalls der Gruppe IIB oder IIIB im Bereich von etwa 1 bis etwa 500 ppm und bevorzugt im Bereich von etwa 5 bis etwa 50 ppm zu ergeben.
Hohe Konzentrationen wie 500 ppm und mehr sollten vermieden werden, um eine Verstopfung des Reaktors zu vermeiden. Es wird darauf hingewiesen, daß einer der besonderen Vorteile der vorliegenden Erfindung die sehr kleine Konzentrationen des Metalls der Gruppe IIB oder IIIB die, die einen entscheidenden Fortschritt ergeben. Dies verbessert die wirtschaftliche Anwendbarkeit des Verfahrens wesentlich.
Es wird angenommen, daß, nachdem die zersetzbare Verbindung dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom eine gewisse Zeit zugegeben worden ist, nur eine periodische Einführung des Additivs erforderlich ist, um die Verfahrensleistung aufrecht zu erhalten.
Die zersetzbare Verbindung kann dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom in jeder geeigneten Weise zugeführt werden. Die zersetzbare Verbindung kann mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom als Feststoff oder als Flüssigkeit gemischt, oder in einem geeigneten Lösungsmittel (vorzugsweise einem Öl) gelöst werden, bevor man sie in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom einführt. Jede geeignete Mischzeit kann verwendet werden. Es wird jedoch angenommen, daß einfaches Einspritzen der zersetzbaren Verbindung in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom ausreichend ist. Es ist keine spezielle Mischeinrichtung oder eine bestimmte Mischzeit erforderlich.
Der Druck und die Temperatur, bei der die zersetzbare Verbindung in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom eingeführt wird, wird nicht als kritisch angesehen. Es wird jedoch eine Temperatur von weniger als 450 °C empfohlen.
Das Hydrofining-Verfahren kann mit Hilfe jeder Vorrichtung, mit der ein Kontakt der Katalysator-Zusammensetzung mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom und Wasserstoff unter geeigneten Hydrofining-Bedingungen erreicht wird, durchgeführt werden. Das Hydrofining-Verfahren ist in keiner Weise auf die Verwendung einer bestimmten Vorrichtung beschränkt. Das Hydrofining-Verfahren kann unter Verwendung eines festen, schwebenden oder fließenden Katalysatorbetts durchgeführt werden. Gegenwärtig wird ein festes Katalysatorbett bevorzugt.
Jede geeignete Reaktionszeit zwischen der Katalysator-Zusammensetzung und dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom kann angewandt werden. Im allgemeinen wird die Reaktionszeit im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 h liegen. Bevorzugt liegt die Reaktionszeit im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 5 h. Demzufolge sollte die Fließrate des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms so sein, daß die für den Durchgang der Mischung durch den Reaktor benötigte Zeit (Verweilzeit) bevorzugt im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 5 h liegt. Dies erfordert im allgemeinen eine Raumgeschwindigkeit, bezogen auf den Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde (Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 cm^3 Öl pro Kubikzentimeter Katalysator pro Stunde, bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 3,0 $cm^3/cm^3/h$.
Das Hydrofining-Verfahren kann bei jeder geeigneten Temperatur durchgeführt werden. Die Temperatur wird im allgemeinen im Bereich von etwa 250 °C bis etwa 550 °C und bevorzugt im Bereich von etwa 340 °C bis etwa 440 °C liegen. Höhere Temperaturen verbessern die Entfernung der Metalle, jedoch sollten Temperaturen, die nachteilige Auswirkungen auf den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom, wie z. B. Verkokung, mit sich bringen, nicht verwendet werden. Ebenso sind wirtschaftliche Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Für leichtere Beschickungen können im allgemeinen niedrigere Temperaturen verwendet werden.
Jeder geeignete Wasserstoffdruck kann im Hydrofining-Verfahren verwendet werden. Der Druck während der Reaktion liegt im allgemeinen im Bereich von etwa atmosphärischem Druck bis zu etwa 69 MPa (10 000 psig). Bevorzugt liegt der Druck im Bereich von etwa 3,45 MPa bis etwa 20,7 MPa (etwa 500 bis etwa 3 000 psig). Höhere Drucke führen zur Verringerung der Koksbildung, aber der Betrieb bei hohem Druck kann nachteilige wirtschaftliche Folgen haben.

Jede geeignete Wasserstoffmenge kann im Verlauf des Hydrofining-Verfahrens zugegeben werden. Die zur Kontaktierung mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsvorrat verwendete Wasserstoffmenge liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 17,8 bis etwa 3562 m^3/m^3 des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms (etwa 100 bis etwa 20000 SCF/barrel), bevorzugt im Bereich von etwa 178 bis etwa 1069 m^3/m^3 des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms (etwa 1000 bis etwa 6000 SCF/barrel).
Im allgemeinen wird die Katalysator-Zusammensetzung solange verwendet, bis ein zufriedenstellendes Maß der Metallentfernung nicht mehr erreicht wird, was als Ergebnis der Umhüllung der Katalysator-Zusammensetzung mit den Metallen angesehen wird, die entfernt werden. Es ist möglich, die Metalle mit Hilfe bestimmter Auswaschverfahren aus der Katalysator-Zusammensetzung zu entfernen, aber diese Verfahren sind teuer und es ist im allgemeinen damit zu rechnen, daß der verbrauchte Katalysator einfach durch einen frischen Katalysator ersetzt werden wird, wenn die Entfernung der Metalle unter ein gewünschtes Niveau fällt.
Die Zeit, während der die Katalysator-Zusammensetzung ihre Aktivität für die Entfernung von Metallen behält, hängt von der Konzentration der Metalle in den behandelten kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsströmen ab. Man kann davon ausgehen, daß die Katalysator-Zusammensetzung aber einen Zeitraum benutzt werden kann, in dem sie — bezogen auf das eigene Gewicht — 10 bis 200 Gew.-% Metall, überwiegend Nickel, Vanadin und Eisen, aus Ölen aufnimmt.
Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Verdeutlichung der Erfindung.

Beispiel I
In diesem Beispiel wird der automatisierte experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Hydrofining-Behandlung von Schwerölen gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben. Öl, mit oder ohne einer gelösten zersetzbaren Molybdän-, Lanthan-, Zink- oder Cer-Verbindung wurde durch ein Einleitungsrohr abwärts in einen Rieselbettreaktor (trickle bed reactor) von 72,4 cm Länge und 1,9 cm Durchmesser gepumpt. Die verwendete Ölpumpe war eine Whitey Modell LP 10 (Kolbenpumpe mit Diaphragma-abgedichtetem Kopf; Hersteller: Withey Corp., Highland Heights, Ohio). Das Öleinleitungsrohr erstreckte sich in ein Katalysatorbett (etwa 8,9 cm unterhalb des Reaktoroberteils angebracht) mit einer oberen Schicht von etwa 40 cm^3 α-Aluminiumoxid mit niedriger wirksamer Oberfläche (Alundum, Korngröße 1,41 mm (14 grit); wirksame Oberfläche weniger als 1 m^2/g; verkauft durch Norton Chemical Process Products, Akron, Ohio), einer mittleren Schicht von 3,33 cm^3 eines Hydrofining-Katalysators, gemischt mit 85 cm^3 Alundum, Korngröße 0,50 mm (36 grit), und einer unteren Schicht von etwa 30 grit), und einer unteren Schicht von etwa 30 cm^3 α-Aluminiumoxid.
Der verwendete Hydrofining-Katalysator war ein handelsüblicher, aktivierter Entschwefelungskatalysator (in Tabelle I als Katalysator D bezeichnet), erhältlich von Harshaw Chemical Company, Beachwood, Ohio. Der Katalysator hatte einen Al_2O_3-Träger mit einer wirksamen Oberfläche von 178 m^2/g (bestimmt nach dem BET-Verfahren unter Verwendung von N_2-Gas), einen mittleren Porendurchmesser von 14 nm (140 Å) und ein Gesamtporenvolumen von 0,682 cm^3/g (beides bestimmt durch Quecksilberporosimetrie gemäß dem durch American Instrument Company, Silver Springs, Maryland, Katalog Nummer 5-7125-13 beschriebenen Verfahren). Der Katalysator enthielt 0,92 Gew.-% Co (als Kobaltoxid), 0,53 Gew.-% Ni (als Nickeloxid) und 7,3 Gew.-% Mo (als Molybdänoxid).
Der Katalysator wurde wie folgt präsulfidiert. Ein erhitzter Rohrreaktor wurde mit einer 10,2 cm hohen Bodenschicht von Alundum, einer 45,7 cm hohen mittleren Schicht von 33 cm^3 Katalysator D, gemischt mit 85 cm^3 Alundum, Korngröße 0,50 mm (36 grit) und einer 15,2 cm hohen Oberschicht von Alundum gefüllt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült (10 l/h) und der Katalysator eine Stunde lang in einem Wasserstoffstrom (10 l/h) auf etwa 204 °C (400 °F) erhitzt. Während die Reaktortemperatur bei etwa 204 °C (400 °F) gehalten wurde, wurde der Katalysator dann 14 Stunden lang einer Mischung von Wasserstoff (10 l/h) und Schwefelwasserstoff (1,4 l/h) ausgesetzt, und anschließend etwa eine Stunde in der Mischung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auf eine Temperatur von etwa 370 °C (700 °F) erhitzt. Die Reaktortemperatur wurde über etwa 14 Stunden bei 370 °C (700 °F) gehalten, während der Katalysator weiter der Mischung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff ausgesetzt war. Der Katalysator wurde nun in der Mischung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Umgebungstemperatur abkühlen lassen und schließlich mit Stickstoff gespült.
Wasserstoffgas wurde in den Reaktor durch ein Rohr eingeleitet, das das Öleinleitungsrohr konzentrisch umgab, aber nur bis zum Reaktoroberteil reichte. Der Reaktor wurde mit einer Thermcraft Modell 211 3-Zonen-Heizung aufgeheizt (Winston-Salem, N. C.). Die Reaktortemperatur wurde im Katalysatorbett an drei verschiedenen Positionen durch drei getrennte, in ein axiales Thermoelement-Schutzrohr (0,63 cm Außendurchmesser) eingebettete Thermoelemente gemessen. Das flüssige Produktöl wurde im allgemeinen jeden Tag gesammelt, um es zu analysieren. Das Wasserstoffgas wurde abgezogen. Vanadin- und Nickelgehalt wurden durch Plasmaemissionsanalyse bestimmt; der Schwefelgehalt wurde durch Röntgenfluoreszenzspektrometrie gemessen; der Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand wurde nach ASTM D 524 bestimmt; die in Pentan unlöslichen Bestandteile wurden gemäß ASTM D 893 gemessen und der Stickstoffgehalt wurde gemäß ASTM D 3228 gemessen (ASTM = American Standards of Testing and Measurements).
Die folgenden Metallverbindungen wurden eingesetzt:
Lanthanoctoat und Cer(III)octoat (beide im Handel durch Rhone-Poulenc, Inc., Monmouth Junction, New Jersey); Zinknaphthenat ($Zn[C_{10}H_{12}CO_2]_2$; im Handel durch Shepard Chemical Company, Cincinnati, Ohio); $Mo(CO)_6$ (im Handel durch Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin).

Beispiel II
Ein entsalztes, topdestilliertes (204 °C+; 400 °F+) Hondo Kalifornisches Schweröl (Dichte bei 38,5 °C: 0,96 g/cm^3) wurde gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren hydrierend behandelt. Die Raumgeschwindigkeit, bezogen auf den Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde (liquid hourly space velocity, LHSV) betrug etwa 1,5 cm^3/cm^3 Katalysator/h; die Wasserstoffbeschickungsrate betrug etwa 854,93 m^3 Wasserstoff pro m^3 Öl (4800 SCF/bbl); die Temperatur betrug etwa 399 °C (750 °F) und der Druck betrug etwa 15,5 MPa (2250 psig). Die zugehörigen Verfahrensbedingungen und die Demetallisierungsergebnisse von zwei Kontrollversuchen und vier erfindungsgemäßen Versuchen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Versuch	Versuchs-dauer in	LHSV	Temp. (°C)	zugeben Metall	PPM im Beschickungsstrom Ni	V	Ni + V	PPM im Produkt Ni	V	Ni + V	% Entfernung von (Ni + V)
1											
(Kontrolle)	1	1,58	399	0	103	248	351	30	54	84	76
	2	1,51	399	0	103	248	351	34	59	93	74
kein Additiv	3	1,51	399	0	103	248	351	35	62	97	72
	4	1,51	399	0	103	248	351	36	63	99	72
	5	1,49	399	0	103	248	351	35	64	99	72
	6	1,55	399	0	103	248	351	28	60	88	75
	7	1,53	399	0	103	248	351	38	71	109	69
	9	1,68	399	0	103	248	351	40	64	104	70
	10	1,53	399	0	103	248	351	20	26	46[1]	87[1]
	17	1,61	399	0	103	248	351	49	98	147[1]	58[1]
	18	1,53	399	0	103	248	351	40	75	115	67
	19	1,53	399	0	103	248	351	40	73	113	68
	20	1,57	399	0	103	248	351	44	75	119	66
	21	1,45	399	0	103	248	351	41	68	109	69
	22	1,49	399	0	103	248	351	41	60	101	71
	24	1,47	399	0	103	248	351	42	69	111	68
2											
(Kontrolle)	1	1,56	399	20[2]	103	248	351	22	38	60	83
	1,5	1,56	399	20	103	248	351	25	42	67	81
Mo $(CO)_6$	2,5	1,46	399	20	103	248	351	28	42	70	80
zugegeben	3,5	1,47	399	20	103	248	351	19	35	54	85
	6	1,56	399	20	103	248	351	29	38	67	81
	7	1,55	399	20	103	248	351	25	25	50	86
	8	1,50	399	20	103	248	351	27	35	62	82
	9	1,53	399	20	103	248	351	27	35	62	82
	10	1,47	399	20	103	248	351	32	35	67	81
	11	1,47	400	20	103	248	351	25	35	60	83
	12	1,42	399	20	103	248	351	27	34	61	83
	13	1,47	399	20	103	248	351	31	35	66	81
	14	1,56	399	20	103	248	351	36	52	88	75
	15	1,56	399	20	103	248	351	47	68	115	67[1]
3											
(Erfindung)	2	1,42	399	25[3]	104	248	352	28	48	76	78
	4	1,43	399	25	104	248	352	23	41	64	82
La-Octoate	5	1,37	399	25	104	248	352	25	47	72	80
zugegeben	6	—	399	25	104	248	352	27	54	81	77
	7	1,65	399	25	104	248	352	27	55	82	77
	9	1,6	399	25	104	248	352	21	49	70	80
	11	1,59	399	25	104	948	352	30	59	89	75
4											
(Erfindung)	1	1,63	399	32[4]	103	257	360	23	39	62	83
	2	1,59	400	32	103	257	360	25	44	69	81
Ce-Octoat	3	1,47	399	32	103	257	360	27	47	74	79
zugegeben	4	1,47	399	32	103	257	360	28	48	76	79
	5	1,47	399	32	103	257	360	26	46	72	80
	7	1,53	399	32	103	257	360	25	47	72	80
	9	1,44	399	32	103	257	360	29	54	83	77
	10	1,40	399	32	102	257	360	32	54	86	76
	11	1,40	399	32	103	257	360	33	53	86	76
	12	1,40	399	32	103	257	360	33	56	89	75
5	1	—	399	24[5]	113	248	361	24	40	64	82
(Erfindung)	2	—	399	24	113	248	361	26	44	70	81
	4	1,68	399	24	113	248	361	29	55	84	77
Zn-Napthenat zugegeben	Versuch abgebrochen wegen mechanischer Schwierigkeiten										
6											
(Erfindung)	3	1,56	399	25[5]	94[6]	225[6]	319	26	51	77	76
	4	1,46	399	25	94	225	319	26	47	73	77
	5	1,46	399	25	94	225	319	27	50	77	76
Zn-Dithio-	6	1,46	399	25	94	225	319	26	49	75	76
Phosphat zu-	10	1,49	399	25	94	225	319	28	59	87	73

Versuch	Versuchs-dauer in	LHSV	Temp. (°C)	zugegeben Metall	PPM im Beschickungsstrom Ni	V	Ni + V	PPM im Produkt Ni	V	Ni + V	% Entfernung von (Ni + V)
	11	1,44	399	25	94	225	319	28	59	87	73
	12	1,44	399	25	94	225	319	29	62	91	71
	13	1,44	399	25	94	225	319	26	60	86	73
	15	1,44	399	25	94	225	319	31	65	96	70

1) Ergebnisse vermutlich fehlerhaft
2) ppm Mo
3) ppm La
4) ppm Ce
5) ppm Zn
6) Mittel aus zwei Analysen des Beschickungsgutes vor der Zugabe der Zinkverbindung.

Die Daten in Tabelle II zeigen, daß die erprobten La-, Ce- und Zn-Verbindungen wirksame chemische Mittel zur Entmetallisierung waren (vgl. Versuche 3–6 mit Versuch 1). Ihre Wirksamkeit war generell der von $Mo(CO)_6$ vergleichbar (Versuch 2).
Die Entfernung anderer unerwünschter Verunreinigungen in dem Schweröl in diesen drei Versuchen wird in den Tabellen III A und III B zusammengefaßt.

Tabelle III A

	Versuch 1 (Kontrolle)	Versuch 2 (Kontrolle)	Versuch 3 (Erfindung)
Gew.-% im Beschickungsstrom			
Schwefel	5,6	5,6	5,3
Kohlenstoffrückstand	9,9	9,9	10,0
in Pentan unlösl. Bestandteile	13,4	13,4	13,1
Stickstoff	0,70	0,70	0,71
Gew.-% im Produkt			
Schwefel	1,5–3,0	1,3–2,0	1,1–1,8
Kohlenstoffrückstand	6,6–7,6	5,0–5,9	5,1–5,8
in Pentan unlösl. Bestandteile	4,9–6,3	4,3–6,7	3,3–6,3
Stickstoff	0,60–0,68	0,55–0,63	0,58–0,63
%-Entfernung von			
Schwefel	46–73	64–77	66–79
Kohlenstoffrückstand	23–33	40–49	42–49
in Petan unlösl. Bestandteile	53–63	50–68	52–75
Stickstoff	3–14	10–21	11–18

Tabelle III B

	Versuch 4 (Erfindung)	**Versuch 5 (Erfindung)**	**Versuch (Erfindung)**
Gew.-% im Beschickungsstrom			
Schwefel	5,3	5,1	5,4
Kohlenstoffrückstand	9,6	9,6	9,6
in Pentan unlösl. Bestandteile	—	—	—
Stickstoff	0,71	0,64	0,64
Gew.-% im Produkt:			
Schwefel	1,5–1,8	1,0–1,4	1,0–1,4
Kohlenstoffrückstand	5,1–5,9	5,4	5,2–5,3
in Pentan unlösl. Bestandteile	3,3	3,6	3,3–4,1
Stickstoff	0,52–0,58	0,52–0,54	0,47–0,56
%-Entfernung von			
Schwefel	66–72	73–80	73–80
Kohlenstoffrückstand	39–47	44	45–46
in Pentan unlösl. Bestandteile	—	—	—
Stickstoff	18–27	16–19	12–27

Die Werte in Tabelle III A und III B zeigen, daß die Entfernung von Schwefel, Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand, in Pentan unlöslichen Bestandteilen und Stickstoff in den Versuchen 3–6 (mit Zugabe von Lanthan-, Cer- und Zink-Verbindungen) wesentlich höher war als in Versuch 1 (ohne Zugabe von Metall). Ebenso waren Zinkverbindungen (Versuche 5, 6) wirksamer als $Mo(CO)_6$ (Versuch 2) in der Entfernung von Schwefel. Die Dichten (bei 38,5°C) dieser Produkte lagen im Bereich von 0,894 bis [illegible] g/cm^3 für den erfindungsgemäßen Versuch 3 und von 0,899 bis 0,900 g/cm^3 für den erfindungsgemäßen Versuch 5.

Beispiel III

Ein arabisches schweres Rohöl (enthaltend etwa 30 ppm Nickel, 102 ppm Vanadin, 4,17 Gew.-% Schwefel, 12,04 Gew.-% Kohlenstoffrückstand und 10,2 Gew.-% in Pentan unlösliche Bestandteile) wurde gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren hydrierend behandelt. Die LHSV des Öls betrug 1,0, der Druck betrug 15,5 MPa (2250 psig), die Wasserstoffbeschickungsrate betrug 854,93 m^3 Wasserstoff pro m^3 Öl (4800 SCF/bbl) und die Temperatur betrug 407 °C (765 °F). Der Hydrofining-Katalysator war präsulfidierter Katalysator D.

In Versuch 4 wurde dem Kohlenwasserstoffstrom kein Molybdän zugegeben. In Versuch 5 wurde 19 Tage lang Molybdän(IV)-octoat zugegeben. Anschließend wurde Molybdän(IV)octoat, welches bei 335 °C (635 °F) vier Stunden lang in Monagas-Pipeline-Öl bei einem konstanten Wasserstoffdruck von 6,89 MPa (980 psig) in einem gerührten Autoklaven behandelt worden war, acht Tage lang zugegeben. Die Ergebnisse von Versuch 4 und 5 sind in Tabelle IV bzw. Tabelle V dargestellt.

Tabelle IV (Versuch 4)

Versuchsdauer in Tagen	PPM Mo im Beschickungs-strom	PPM im Produkt-Öl			%-Entfernung von Ni + V
		Ni	V	Ni + V	
1	0	13	25	38	71
2	0	14	30	44	67
3	0	14	30	44	67
6	0	15	30	45	66
7	0	15	30	45	66
9	0	14	28	42	68
10	0	14	27	41	69
11	0	14	27	41	69
13	0	14	28	42	68
14	0	13	26	39	70
15	0	14	28	42	68
16	0	15	28	43	67
19	0	13	28	41	69
20	0	17	33	50	62
21	0	14	28	42	68
22	0	14	29	43	67
23	0	14	28	42	68
25	0	13	26	39	70
26	0	9	19	28	79
27	0	14	27	41	69
29	0	13	26	39	70
30	0	15	28	43	67
31	0	15	28	43	67
32	0	15	27	42	68

Tabelle V (Versuch 5)

Versuchsdauer in Tagen	PPM Mo im Beschickungs-strom	PPM im Produkt-Öl			%-Entfernung von Ni + V
		Ni	V	Ni + V	
	Mo (IV) octoat als Mo-Quelle				
3	23	16	29	45	66
4	23	16	28	44	67
7	23	13	25	38	71
8	23	14	27	41	69
10	23	15	29	44	67
12	23	15	26	41	69
14	23	15	27	42	68
16	23	15	29	44	67
17	23	16	28	44	67
20	Übergang zu hydrierend behandeltem Mo(IV)octoat				
22	23	16	28	44	67
24	23	17	30	47	64
26	23	16	26	42	68
28	23	16	28	44	67

Den Tabellen IV und V kann entnommen werden, daß die prozentuale Entfernung von Nickel plus Vanadin annähernd konstant blieb. Keine Verbesserungen in der Entfernung von Metallen, Schwefel, Kohlenstoffrückstand und in Pentan unlöslichen Bestandteilen wurde festgestellt, wenn unbehandeltes oder hydrierend behandeltes Molybdänoctoat in Versuch 5 eingeführt wurde. Dies zeigt, daß nicht alle zersetzbaren Metallcarboxylate einen vorteilhaften Effekt ergeben.

Beispiel IV

Dieses Beispiel zeigt die Auffrischung eines weitgehend desaktivierten, sulfidierten, einen Promoter enthaltenden Entschwefelungskatalysators (in Tabelle I als Katalysator D bezeichnet) durch die Zugabe einer zersetzbaren Molybdän-Verbindung zur Beschickung in weitgehender Übereinstimmung zu Beispiel I, jedoch mit der Ausnahme, daß die Menge an Katalysator D 10 cm^3 betrug. Die Beschickung war ein überkritischer Monagas Öl-Extrakt mit einem Gehalt von etwa 29–35 ppm Nickel, etwa 103–113 ppm V, etwa 3,0–3,2 Gew.-% S und etwa 5 Gew.-% Ramsbottom-Kohlenstoffrückstand. Die LHSV des Beschickungsstromes betrug etwa 5,0 cm^3/cm^3 Katalysator/h, der Druck etwa 15,5 MPa (2250 psig), die Wasserstoffbeschickungsrate etwa 178,11 m^3 Wasserstoff pro m^3 Öl (1000 SCF/bbl), und die Reaktortemperatur etwa 413 °C (775 °F). Während der ersten 600 Stunden des Versuchs wurde kein Molybdän, danacvh $Mo(CO)_6$ zur Beschickung zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle VI

	Beschickung				Produkt			
Versuchsdauer in Stunden	Mo(ppm)	Ni(ppm)	V(ppm)	(Ni + V)(ppm)	Ni(ppm)	V(ppm)	(Ni + V)(ppm)	%-Entfernung von (Ni + V)
46	0	35	110	145	7	22	29	80
94	0	35	110	145	8	27	35	76
118	0	35	110	145	10	32	42	71
166	0	35	110	145	12	39	51	65
190	0	32	113	145	14	46	60	59
238	0	32	113	145	17	60	77	47
299	0	32	113	145	22	79	101	30
377	0	32	113	145	20	72	92	37
430	0	32	113	145	21	74	95	34
556	0	29	108	137	23	82	105	23
586	0	29	108	137	24	84	108	21
646	25	29	103	132	22	72	94	29
676	25	29	103	132	20	70	90	32
682	25	28	101	129	18	62	80	38
706	25	28	101	129	16	56	72	44
712	25	28	101	129	16	50	66	49
736	25	28	101	129	9	27	36	72
742	25	28	101	129	7	22	29	78
766	25	28	101	129	5	12	17	87

Die Werte in Tabelle VI zeigen, daß die Demetallisierungsaktivität eines weitgehend desaktivierten Katalysators (Entfernung von Ni + V nach 586 Stunden: 21 %) durch die Zugabe von $Mo(CO)_6$ für etwa 120 Stunden beachtlich (auf etwa 87 % Entfernung von Ni + V) erhöht wurde. Zum Zeitpunkt des Beginns der Mo-Zugabe hatte der desaktivierte Katalysator eine Metallbeladung (Ni + V) von etwa 34 Gew.-% (d. h. das Gewicht des frischen Katalysators hatte infolge der Aufnahme von Metallen um 34 % zugenommen). Bei Abschluß des Testversuchs betrug die Metallbeladung (Ni + V) etwa 44 Gew.-%. Die Entfernung von Schwefel wurde durch die Zugabe von Molybdän nicht merklich beeinflußt. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird angenommen, daß die Zugabe von zersetzbaren Verbindungen der Gruppe II B oder III B zum Beschickungsstrom ebenfalls vorteilhaft bei der Verstärkung der Demetallisierungsaktivität weitgehend desaktivierter Katalysatoren sein würde.